Aus dem hygienischen Institut der Universität zu Marburg.

Ueber ein neues Verfahren zur Herstellung keimfreien Trinkwassers durch Chlor und Gallussäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Hans Arndt
aus Okollo
Assistent am hygienischen Institut.

MARBURG.
Buchdruckerei von Joh. Hamel.
1898.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0038

Die Ueberzeugung, dass durch das Wasser Krankheiten verbreitet werden können, hat, wie die Berichte der Schriftsteller beweisen, schon in den ältesten Zeiten bestanden, und alle Kulturvölker haben, da das Wasser für das Leben der Menschen unentbehrlich ist, die Gewinnung guten Wassers zum Gegenstand ihrer grossartigsten Leistungen gemacht.

Um aber an die Stelle der Ueberzeugung den Beweis von der Schädlichkeit bestimmter Wässer setzen zu können, musste sich die naturwissenschaftliche Forschung erst in die Prüfung der Eigenschaften des Wassers vertiefen und an Sicherheit gewinnen.

Zuerst berücksichtigte man allein den Ursprung und die Oertlichkeit, von der Beobachtung ausgehend, dass ein Teil des Wassers gute, ein anderer (Moorwasser) schlechte Wirkungen hervorrufe.

Dann und zwar bis gegen die Mitte unseres Jahrhunderts bildete die sogenannte physikalische Prüfung des Wassers die einzige Handhabe zur Beurteilung seiner Brauchbarkeit, indem man allein die Einwirkung auf den Geruchs-, Gesichts-, Geschmacks- und Temperatursinn in Betracht zog, bis durch die Arbeiten von Trommsdorf, Reichardt, Kubel und anderen die quantitative chemische Analyse für einige Jahrzehnte die Alleinherrscherin auf dem Gebiet der Wasserhygiene wurde. Chemische Grenzzahlen dienten als Anhaltspunkte bei der Beurteilung eines Wassers.

Als aber im Beginn der achtziger Jahre Koch's neue Methode der Trennung der Bakterien zugleich mit der ver-

besserten Technik des Mikroskops ein tieferes Eindringen in die Welt der Mikroorganismen gestattete, und es gelang, eine Anzahl derselben als krankheiterregende zu kennzeichnen, wandte sich die Aufmerksamkeit der Hygieniker in hervorragender Weise der Existenz der Mikroorganismen im Wasser zu.

Mancher ging nun so weit, der Chemie bei der Beurteilung eines Trinkwassers jeglichen Wert abzusprechen. Wenn aber auch die Resultate der chemischen und der bakteriologischen Wasseruntersuchung nicht immer übereinstimmen, so bildet doch keineswegs die absolute Keimzahl ein ausschlaggebendes Kriterium der chemischen Analyse, sondern nur die Zahl und Verschiedenheit der Arten und besonders der Nachweis krankheiterregender Keime.

Als durchaus unzweckmässig müssen wir aber diejenigen Vorschläge zur Wasserprüfung (1) bezeichnen, welche die bakteriologische Untersuchung, also Isolirung der Keime und dann eventuell Tierexperiment, durch das sofortige Tierexperiment mit dem verdächtigen Wasser ersetzen wollen, denn dadurch, dass ein Tier nach der Injection eines Wassers stirbt, wird nur bewiesen, dass dasselbe für die betreffende Tierspecies schädlich ist, wobei die tötliche Wirkung oft durch die vorhandenen Salze und nicht durch Bakterien hervorgerufen wird (2—3). Umgekehrt ist die Unschädlichkeit aber auch nicht erwiesen, wenn das Tier am Leben bleibt, da viele pathogene Bakterien, zum Beispiel der Erreger des Typhus abdominalis, für Tiere überhaupt nicht infectionstüchtig sind.

Seit es also gewiss ist, dass das Wasser gerade durch die in ihm vorhandenen Wesen und Keime im Stande ist, Krankheiten hervorzurufen, hat die Bakteriologie mit Recht die Führung auf dem Gebiet der Wasserprüfung übernommen, und mit Recht hat man die Verwendung reinen d. h. von lebenden Krankheitserregern freien Trinkwassers als erste Forderung hinsichtlich aller hygienischen Massregeln aufgestellt. Mit dieser Forderung, wenn auch der Begriff „Rein-

heit des Wassers“ Wandlungen erfahren hat, sind wir aber jetzt erst gerade so weit gekommen wie die Römer vor 2000 Jahren und zwar in der Theorie, während wir in der Praxis noch weit hinter jenen zurück sind, da unsere Städte noch vielfach nicht mit dem reinsten, sondern mit dem am billigsten zu erhaltenden Wasser versehen werden.

Notgedrungen müssen wir ja jedes Wasser, welches nicht vor Verunreinigungen geschütztes Quellwasser oder keimfreies Grundwasser ist, als verdächtig ansehen, denn zu leicht kann eine gefahrbringende Verseuchung des Oberflächenwassers eintreten. Es hat auch keineswegs an Vorschlägen gefehlt, wie das Wasser gereinigt werden könnte.

Solange man noch die Reinheit allein vom chemischen Standpunkt betrachtete, waren auch die Vorschläge der Art, dass sie eine chemische Reinigung bezweckten. Infolge der nunmehr gewonnenen besseren Erkenntniss sind unsere jetzigen Bestrebungen hauptsächlich darauf gerichtet, ein keimfreies Wasser zu erhalten, ohne die Genussfähigkeit desselben durch grosse Veränderung der chemischen Beschaffenheit zu beeinträchtigen.

Dies kann durch physikalische, mechanische und chemische Massnahmen geschehen.

Durch Kochen oder gar Destilliren sind wir stets in der Lage, das Wasser keimfrei zu machen, doch dauert es einige Zeit, bis es sich wieder genügend abgekühlt und durch Niederfallen der ausgeschiedenen Salze geklärt hat. Um diesem Uebelstand abzuhelfen und schneller gutes Wasser zu erhalten, hat man nach dem Vorgang von Werner von Siemens verschiedene Apparate mit dem Prinzip des Gegenstroms konstruirt, bei denen also das Kühlwasser, hierdurch vorgewärmt, schneller zum Kochen gebracht und dann wieder schneller abgekühlt wird. Obwohl sich diese Apparate nach den Untersuchungen von Rubner, Schultz und anderen (4—9) bewährt haben, werden sie abgesehen davon, dass gekochtes Wasser nie den erfrischenden Geschmack besitzt, wegen der

zu hohen Anschaffungs- und Unterhaltungskosten kaum weitere Verbreitung finden.

Anders verhält es sich mit der Filtration. Seit langer Zeit im Gebrauch fand sie die weiteste Verbreitung und auch Billigung, bis durch Plagge (10) nachgewiesen wurde, dass alle Kleinfilter nicht nur nicht das leisten, was sie sollen, sondern sogar eine Verschlechterung des Wassers begünstigen, indem das Filtrat, zwar befreit von groben Verunreinigungen, bald eine bei weitem grössere Keimzahl aufweist als das Rohwasser.

Man hat es mit dem verschiedensten Material, wovon hier nur Kohle, Wolle, Bimstein, Thon, Eisenschwamm, Kieselguhr, Cellulose und Filz erwähnt seien, sowie mit den verschiedensten Zusammenstellungen versucht, und überaus gross ist die Zahl bezüglicher Arbeiten (11—14), wir müssen aber noch heute mit Koch (15) sagen: „Es sind keine Kleinfilter bekannt, welche im Stande wären, für den praktischen Gebrauch auf die Dauer zu genügen.

Erwähnt sei noch der Vorschlag des österreichischen Forstingenieurs J. Pfitzer, Baumstämme zur Filtration zu verwenden, um aus Salzwasser trinkbares Süsswasser zu gewinnen. Gelegentlich der Filtrationsversuche mit einem Weissbuchen-, einem Rothbuchen- und einem Zitterpappelstamm, welche er nach dem Bericht des Gesundheits-Ingenieurs vor Mitgliedern des österreichischen Kriegsministeriums ausführte, zeigte sich jedoch im Filtrat schon nach dem zehnten Liter wieder ein allmählig steigender Salzgehalt, und Wilm (16) wies alsbald nach, dass das Filtrationsverfahren für die Praxis garnicht verwendbar sei.

Interessant ist es, dass auch dieses Filtermaterial in Bezug auf seine Leistungsfähigkeit als Bakterienfilter (17) sich ganz so verhält wie die oben beschriebenen Kleinfilter, dass also die Keimzahl des Filtrats alsbald die des unfiltrirten Wassers weit übertrifft.

Zur besseren Illustrirung der geschilderten Verhältnisse diene folgende Zusammenstellung nach Wilm:

Filtermaterial: Birkenbaumstamm von 1 m Länge und 0,41 m Umfang

	Keimzahl in 1 ccm	
	des unfiltrirten Wassers	des filtrirten Wassers
1. Tag	10750	0
2. Tag	16360	0
3. Tag	16230	0
4. Tag	13900	1070 – 3000
5. Tag	18240	10200 – 12000
6. Tag	16050	22000 – 27300

Filtermaterial: Birkenbaumstamm von ½ m Länge und 0,35 m Umfang

	Keimzahl in 1 ccm	
	des unfiltrirten Wassers	des filtrirten Wassers
1. Tag	12340	0
2. Tag	18600	0 – 10
3. Tag	10320	275 – 800
4. Tag	12300	1200 – 3000
5. Tag	20100	4600 – 5100
6. Tag	17650	40000 – 48000
7. Tag	10300	100000 – 120000
8. Tag	13480	132000 - 148000

Im Grossbetrieb werden zur Zeit nur Sandfilter verwendet, welche zuerst in England im Gebrauch seit den fünfziger Jahren bei uns eingeführt sind. Sie bestehen aus einer Reihe sorgfältig übereinander geschichteter Zonen von Kies und Steinen, wobei jede Schicht als Stütze der darüber liegenden dient. Aeusserlich unterscheiden wir offene und bedeckte Filter, welche jedoch beide gewissen Uebelständen unterworfen sind. Während sich die offenen Filterbehälter im Winter mit Eis bedecken und nicht gereinigt werden können, geht bei den bedeckten die Einwirkung des Lichtes verloren, welche

nach den Untersuchungen von Buchner, Kruse und anderen (18—23) doch recht bedeutend ist.

Derartige Filteranlagen geben nun, wenn sie zweckmässig eingerichtet sind, zwar kein keimfreies, aber immerhin relativ gefahrloses Trinkwasser, es stellen sich jedoch dem Betrieb selbst bei grösster Sorgfalt zu leicht Schwierigkeiten entgegen, welche sich menschlicher Berechnung entziehen und es gewagt erscheinen lassen, eine jede Gefahr ausschliessende Reinigung durch Sandfiltration zu erstreben.

Dass man diese Verhältnisse keineswegs verkannt hat, beweisen die durch eine Kommission von Sachverständigen ausgearbeiteten „Grundsätze für die Reinigung durch Sandfiltration“ (24), mehrere Vorschläge zur Erhöhung der filtrirenden Kraft (25—27), sowie das Bestreben, eine staatliche Ueberwachung herbeizuführen.

Aus den bisherigen Darlegungen erklärt sich leicht die grosse Zahl von Vorschlägen, welche die Reinigung des Wassers durch Zusatz von Chemikalien bezwecken.

Bevor ich jedoch zur Skizzirung der wichtigsten Methoden übergehe, will ich kurz die Wasserreinigung durch Elektricität erwähnen.

Durch Cohn und Mendelsohn (28) wurde schon Ende der siebziger Jahre nachgewiesen, dass Elektricität in Form von Induktionsströmen keinen schädlichen Einfluss auf Mikroorganismen ausübt, was freilich inzwischen von d'Arsonval und Charrin (29) bestritten wird. Bei den grossen Fortschritten der elektrischen Technik in neuerer Zeit, welche das Entstehen zahlreicher Elektricitätswerke zur Folge hatten, lag es aber nahe, sich die Eigenschaft des elektrischen Stromes, gelöste Verbindungen in ihre Componenten zu zerlegen, bei der Reinigung des Wassers nutzbar zu machen und elektrolytische Reinigungsmethoden zu ersinnen.

Hermite (30) schlug vor, das an Chloriden reiche Meerwasser oder Wasser, dem man künstlich Kochsalz und Chlormagnesium zugesetzt hat, zu elektrolysiren, wobei durch das frei werdende Chlor das Wasser sterilisirt werden sollte. Bei

den Untersuchungen von Klein (31) erwies sich elektrolysirtes Meerwasser in der That als keimfrei. Hermite war aber noch weiter gegangen und hatte diesem Wasser, welches eine oxydirte Verbindung des Chlors enthalten sollte, gleichfalls noch desinficirende Wirkungen zugeschrieben, was sich durchaus nicht bestätigte.

Webster (32) empfahl bei der Elektrolyse Eisenelektroden anzuwenden, wobei das an der Anode entstehende Chlor Eisen als Chlorür löst, während am negativen Pol das abgeschiedene Natrium Wasser unter Bildung von Natriumhydroxyd zersetzt; das bei der Umsetzung beider gebildete Ferrohydroxyd wirkt dann fällend, ähnlich einer einfachen chemischen Klärung.

Wie alle Fällungsmittel ist aber auch dieses nur im Stande, das Wasser von gröberen suspendirten Stoffen zu befreien, und nicht, es keimfrei zu machen, was Webster wohl auch gar nicht bezweckte, denn ihm lag nur daran, Abwässer auf diese Weise zu klären. Ich führe seine Methode auch nur der Vollständigkeit wegen an, ebenso wie die von F. Rösecke in Philadelphia, welche mit dem Bestreben, reines Wasser zu erhalten, nur insofern zusammenhängt, als er empflehlt, die oben beschriebenen Sandfilter mittelst Elektrolyse zu reinigen.

Die Stanley Electric Light Compony in Philadelphia (33) versuchte die Reinigung durch Anwendung einer Kohle- und einer Eisenelektrode, doch ist das Verfahren wohl nicht über das Versuchsstadium gediehen.

Oppermann (34), welcher sich mit der Sterilisirung des Wassers mit Hilfe der Elektricität sehr eingehend beschäftigte, fand, dass die Ozonbildung der wirksame Faktor bei der Wasserreinigung durch Elektrolyse sei.

Seit der Entdeckung des Ozons durch Schönbein 1840 hatte es keineswegs an Versuchen gefehlt, die desinficirende Wirkung desselben nutzbar zu machen (35), doch fielen alle streng experimentellen Prüfungen, besonders nachdem man gelernt hatte, zwischen Desinfection und Desodoration zu unter-

scheiden, wenig ermutigend aus (36 – 39), was wohl auf die Art der Herstellung zurückzuführen ist, indem es nicht gelang, Ozon in grösserer Menge zu erhalten.

Nachdem Oppermann durch viele Versuche festgestellt hatte, dass allein Platinelektroden brauchbar seien, indem Kohleelektroden die Bildung von Ozon ganz verhindern, die Metalle aber mit Ausnahme einiger Edelmetalle stark angegriffen werden, gelang es ihm bei Einhaltung gewisser Bedingungen dem Wasser 3 – 6% Ozon beizumischen und dadurch jedes, auch das schlechteste Wasser zu sterilisiren. Nach seinen Erfahrungen war dies erreicht, wenn 10 ccm des ozonhaltigen Wassers durch 10 Tropfen Jodzinkstärkelösung eine gesättigt-himmelblaue Farbe annahmen.

Das Wasser war nach dieser Behandlung zwar steril, aber es war trübe und völlig ungeniessbar, weil es widerlich schmeckte.

Durch abermalige Elektrolyse mittelst Aluminiumelektroden erreichte er aber auch die Beseitigung dieser Uebelstände, das Wasser wurde in kürzester Zeit frei von Ozon und vollständig klar, indem das entstehende Aluminiumhydroxyd alle suspendirten Stoffe mit sich riss.

Dieses Verfahren würde, wenn sich die Angaben des Erfinders bestätigt hätten, die Wasserversorgung im Grossen zu einem äusserst erfolgreichen Abschluss gebracht haben, würde aber nicht die Möglichkeit bieten, sich ohne viele Hülfsmittel in jeder Situation keimfreies Trinkwasser herzustellen, und diesen Einwurf muss ich auch bei einem anderen Verfahren machen, bei welchem die Elektricität und das Ozon gleichfalls eine Rolle spielen.

Dr. O. Fröhlich gelang es im Jahre 1891 (40) in dem Laboratorium von Siemens und Halske in Berlin einen Apparat zu konstruiren, mit welchem nicht im Wasser, sondern in der Luft reichlich Ozon entwickelt wird, welches dann beliebig verwendet werden kann.

Ohlmüller (41) untersuchte die desinficirende und reinigende Wirkung dieser ozonhaltigen Luft auf Bakterien und speciell auf im Wasser suspendirte Bakterien und stellte

fest, dass jedes Wasser dadurch keimfrei zu machen ist, nur richtet sich die hierzu nötige Menge Ozon nach der vorhandenen oxydirbaren Substanz.

In Holland trat alsbald eine Gesellschaft, „la compagnie générale pour la fabrication de l'ozone" zusammen und errichtete in Oudshoorn bei Leyden eine Fabrik, in welcher diese Versuche im Grossen mit dem stark verunreinigten Wasser des alten Rheins fortgesetzt wurden, deren Resultate nach dem Bericht van Ermengem's (42) diejenigen Ohlmüller's durchaus bestätigten.

Ich habe nirgends eine Kostenberechnung dieser Methode gefunden und glaube annehmen zu dürfen, dass gerade hieran die praktische Einführung des nach den erwähnten Berichten so vielversprechenden Verfahrens gescheitert ist.

Für die Wasserreinigung im Kleinen kommt das Verfahren, wie schon gesagt, nicht in Betracht. Ob sich aber die bisherigen Methoden mit Chemikalien sowohl für den Grossbetrieb als auch für den Gebrauch im Kleinen eignen, mag folgende Zusammenstellung zeigen.

P. Frankland machte bereits 1885 und 1886 in den Proceedings of the Royal Society, der Institution of Civil Engineers und der Society of Chemical Industry Mitteilungen über eine Reihe von Versuchen, welche er mit verschiedenen, in Wasser unlöslichen Substanzen angestellt hatte, und veröffentlichte 1892 (43) abermals eine Zusammenstellung seiner Versuche, welche er mit Eisenschwamm, Kreide, Tierkohle, Holzkohle und Koks angestellt hatte. Er hatte das Rohwasser mit den verschiedenen fein gepulverten Substanzen eine bestimmte Zeit (15 Minuten) geschüttelt und dann bis zur völligen Klärung der Sedimentirung überlassen.

Seine Resultate habe ich in untenstehender Tabelle zusammengestellt, ich will jedoch gleich hinzufügen, dass es mir nicht ein einziges Mal gelang, auch nur annähernde Resultate zu erzielen, ich konnte vielmehr bei meinen Versuchen mit einem Wasser, welches in 1 ccm 30 000 bis 40 000 Keime enthielt, für gewöhnlich gar keine Veränderung feststellen.

No.	Reinigungsmittel	Menge	Dauer des Schüttelns	Dauer der Sedimentirung	Keimzahl in 1 ccm vor der Behandlung	Keimzahl in 1 ccm nach der Behandlung	Reduction
1	Eisenschwamm	1/10	15 Minuten	1/2 Stunde	609	63	90%
2	dito	1/10	„	„	155	10	93 „
3	Kreide	1/50	„	5 Stunden	8000	270	97 „
4	Tierkohle	1/50	„	5 „	8000	60	99 „
5	Holzkohle	1/50	„	27 „	3000	120	96 „
6	Koks	1/50	„	48 „	unzählig	0	100„
7	dito	1/50	„	26 „	3000	20 000	
8	dito	1/50	„	5 „	655	28	96 „

Das Resultat bei 7 versucht Frankland dadurch zu erklären, dass die vorhandenen Bakterien in aktiver Vermehrung begriffen gewesen wären und deshalb nach vorübergehender Fällung wieder in die oberen Schichten des Wassers gelangt wären. Dieser Erklärung kann ich mich jedoch nicht anschliessen, ich glaube vielmehr, dass er für gewöhnlich durch Zufall nur unbewegliche Mikroorganismen in seinem Rohwasser hatte, welche sich auch ohne Zusatz besonderer Fällungsmittel zu Boden gesenkt hätten, zum Versuch 7 hatte er aber nach seiner Angabe Wasser genommen, mit welchem er Erde extrahirt hatte, welches also hauptsächlich die lebhaft beweglichen Heubacillen enthielt, und darum versagte seine Methode.

Wir können jedenfalls aus diesem einen Versuch schon sehen, dass eine Wasserreinigung durch Fällungsmittel, welche gar keine oder nur sehr geringe desinficirende Wirkung besitzen, unmöglich ist, denn dieselbe ist offenbar Zufälligkeiten ausgesetzt, welche um so weniger ausser Acht zu lassen sind, als die Erreger der Cholera und des Typhus gleichfalls lebhaft beweglich sind. Doch liegen noch mehrere andere Vorschläge ähnlicher Art vor.

Einer gewissen Vorliebe erfreute sich stets die Anwendung des Alaums. Austin und Welber erwähnen sie schon

1886 (44) und V. und A. Babes stellten 1892 genauere Untersuchungen mit ganz überraschenden Resultaten an (45).

Nachdem sie sich überzeugt hatten, dass die bis dahin übliche Praxis, Alaun in reichlicher Menge dem Wasser zuzusetzen und dann tüchtig zu rühren, keinen wesentlichen Einfluss auf die Keimzahl ausübte, wohl aber den Geschmack beeinträchtigte, schüttelten sie je 1 Liter trüben Wassers mit 0,25, 0,2, 0,15 und 0,1 Alaunpulver und fanden nach zwölf Stunden die inzwischen ganz klar gewordene Flüssigkeit völlig steril und wohlschmeckend. Nur die mit 0,1 behandelte Probe enthielt zuweilen einige Keime, dagegen bestand die einmal erlangte Sterilität noch nach vier Tagen.

Durch den kleinen Alaunzusatz erreichen sie allerdings, dass der Alaun fast vollständig durch die Kohlensäure zersetzt, der Geschmack also nicht verändert wird, worauf aber die günstigen Resultate bei der bakteriologischen Prüfung zurückzuführen sind, weiss ich nicht, denn es gelang mir auch nach dieser Methode niemals, das oben erwähnte Wasser auch nur annähernd keimfrei zu erhalten.

Das Verfahren ist übrigens schon bald nach seiner Veröffentlichung von M. Teich (46) nachgeprüft worden, welcher ebenfalls festgestellt hat, dass nur eine für kurze Zeit andauernde Abnahme der Keime erreicht wird.

Diese geringe Keimverminderung ist jedenfalls der Wirkung der freiwerdenden Kohlensäure zuzuschreiben und nicht dem Thonerde Niederschlag, denn bei Anwendung äquivalenter Mengen Kreide und Schwefelsäure, wo doch gewiss kein voluminöser Niederschlag in Frage kommt, konnte ich sie gleichfalls konstatiren.

Ein anderes Verfahren, bei welchem auch die Kohlensäure in Betracht kommt, empfiehlt das Preussische Kriegsministerium (47). Danach sollen zur Reinigung von 100 Litern Wasser 45—67,5 Gramm Eisenchlorid und 20—30 Gramm doppelt kohlensaures Natron genügen.

Wenn dieses Verfahren sich auch im Feldzug der Holländer gegen Atschin 1874 bewährt haben soll, so ist

dies sicher doch nur daher gekommen, dass das betreffende Wasser nicht inficirt war, denn in Bezug auf thatsächlichen Desinfectionswert steht es kaum über den erwähnten Methoden, dadurch aber, dass es den Geschmack sehr verändert, ist es viel weniger empfehlenswert.

Die bisher erwähnten chemischen Reinigungsmethoden waren meist schon im Gebrauch, als man das Wasser noch allein vom chemischen Standpunkte beurteilte und sind später gleichsam nur aufgefrischt worden, ohne aber, wie es sich gezeigt hat, den erhöhten Anforderungen zu genügen, da jegliche desinficirende Wirkung fehlte. Anders verhält es sich mit der Anwendung von Kalk und Wasserstoffsuperoxyd.

Vom Kalk stellte Liborius (48) durch seine eingehenden Untersuchungen fest, dass 1 Liter stark mit Choleravibrionen inficirter Flüssigkeit durch 246 Milligramm, ebensoviel Typhusbacillen enthaltende Flüssigkeit durch 74 Milligramm Calciumoxyd innerhalb 5—6 Stunden sterilisirt wurde. Es braucht nicht erst betont zu werden, dass ein so hoher Kalkgehalt jedes Wasser ungeniessbar macht, und doch bietet er nach den Untersuchungen von Kitasato (49) auch noch nicht volle Sicherheit. Dieser fand nämlich, dass bei geringer Abänderung der Versuchsanordnung zur Abtötung von Choleravibrionen 0,1 %, von Typhusbacillen 0,0966 % Calciumoxyd, also etwa die vier- bezw. dreizehnfache Menge nötig ist. Typhus- und Cholerabacterien sind aber gegen Desinfectionsmittel verhältnismässig wenig widerstandsfähig, um alle Bacterien im Wasser abzutöten, ist also noch viel mehr Kalk nötig. Hieraus geht denn auch schon hervor, wie viel weniger die in England gebräuchliche Clark'sche Wasserreinigungsmethode leistet, bei welcher nur etwa der vierte Teil der von Liborius als notwendig erkannten Kalkmenge zugesetzt wird, nämlich nur soviel, als genügt, um drei Viertel des vorhandenen gelösten kohlensauren Kalks zu füllen.

Die Wasserreinigung mit Kalk bietet demnach keine unbedingte Sicherheit gegen Infection und beeinträchtigt die Genussfähigkeit und Verwendbarkeit bedeutend.

Die antifermentativen Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds wurden zuerst 1877 von Guttmann erwähnt, und sind seitdem noch mehrere andere Arbeiten über die desinficirende Wirkung desselben (50—55) veröffentlicht worden, den Versuch, sich diese bei der Wasserreinigung nutzbar zu machen, stellte aber zuerst van Hettinga Tromp an (56). Es gelang ihm, gewöhnliches verunreinigtes Trinkwasser durch Zusatz von 1 Teil Wasserstoffsuperoxyd auf 5000 bis 50000 Teile in 24 Stunden vollständig zu sterilisiren, während Typhus- und Cholerabakterien sogar durch kleinere Mengen abgetötet wurden.

Auf Veranlassung von Uffelmann prüfte Altehoefer (57) diese Angaben nach und stellte fest, dass doch schon auf 1000 Teile Wasser bei einer Einwirkungsdauer von 24 Stunden 1 Teil Wasserstoffsuperoxyd notwendig ist, dass die Desinfection dann aber sicher ist, was durch meine Versuche vollständig bestätigt wurde.

Ohne Zweifel ist demnach das Wasserstoffsuperoxyd das Beste der bisher erwähnten chemischen Reinigungsmittel, vielleicht ist aber der dauernde Genuss nicht unbedenklich, da die Menge des zugesetzten Superoxyds nicht wesentlich abnimmt, wenn nicht gerade reichlich organische Substanz vorhanden ist. Praktisch ist es nicht verwendbar, weil die Einwirkungsdauer zu lang ist.

Die Vorschläge von B. Kröhnke (58), mit Kupferchlorür das Wasser zu desinficiren, habe ich keiner Nachprüfung unterzogen, da sie mir erst beim Niederschreiben dieser Arbeit bekannt wurden. Auch von anderer Seite scheint es noch nicht geschehen zu sein, und er selbst macht keine näheren Angaben über die bakteriologische Prüfung, nur dass das Wasser

bei Zusatz von $^1/_{50000}$ nach einer Stunde,
„ „ „ $^1/_{250000}$ nach einer bis drei Stunden und
„ „ „ $^1/_{1000000}$ nach vier und zwanzig Stunden

als völlig oder fast steril betrachtet werden konnte. Die Beseitigung des Kupfers bewirkt er entweder durch Eisenvitriol und Kalk oder durch Schwefelalkali und Kalk.

Da die Sedimentirung nur sehr geringen Einfluss hat, kommt hier allein die Wirkung des Kupferchlorürs in Betracht; nach den vorliegenden Untersuchungen über die desinficirende Wirkung der Kupfersalze (59 – 64) glaube ich aber nicht, dass eine exakte Prüfung des Verfahrens günstig ausfallen wird. Sollte es der Fall sein, so eignet es sich dennoch nicht für den praktischen Gebrauch, da es viel zu umständlich ist.

So zahlreich demnach die Vorschläge auch sind, welche eine Reinigung des Wassers auf chemischem Wege anstreben, ist doch keiner für den Gebrauch geeignet, dass aber ein Bedürfnis hierfür vorliegt, geht abgesehen von den obigen Darlegungen auch daraus hervor, dass die Stadt Paris im vorigen Jahre einen Wettbewerb um das beste Verfahren ausgeschrieben hat (65).

Meines Erachtens muss eine unter allen Verhältnissen brauchbare Reinigungsmethode folgendes leisten:

Die Vernichtung möglichst sämmtlicher Keime, auch der nicht pathogenen muss dauernd geschehen.

Die hierzu erforderliche Einwirkungszeit darf nur ganz kurz sein.

Die Methode muss leicht anwendbar sein.

Die Veränderung der chemischen Beschaffenheit darf nur unbedeutend sein und auf keinen Fall die Genussfähigkeit beeinflussen.

Die Kosten müssen sehr gering sein.

Diese Bedingungen sind eigentlich selbstverständlich und bedürfen keiner Erläuterung, es sei mir aber doch gestattet zu Punkt 1) einiges zu bemerken, da er sonst vielleicht als zu weit gehend hingestellt werden kann.

Gerade diesen halte ich nämlich für besonders wichtig, so lange uns noch nicht alle Krankheitserreger bekannt sind, während wir zu der Annahme Grund genug haben, dass das Wasser an ihrer Verbreitung beteiligt ist. Töten wir nun möglichst Alles ab, was wir mit unseren heutigen Methoden nachweisen können, so ist doch wenigstens die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass wir auch die unbekannten Mikroorganismen unschädlich gemacht haben.

Ferner ist durch zahlreiche Untersuchungen über das Verhalten der pathogenen Bakterien im Wasser (66—72) festgestellt worden, dass dieselben nur kurze Zeit darin nachweisbar sind, während die Zahl der gewöhnlichen Wasserbakterien sehr stark zunimmt, so stark, dass z. B. Wolffhügel und auch Bolton den Schluss ziehen, das rasche Verschwinden sei eine direkte Wirkung dieser; was aus den pathogenen Bakterien dann wird, und infolge welcher Einflüsse sie mit einem Male wieder infektionstüchtig auftauchen, wissen wir aber noch nicht. Um uns also zu schützen, müssen wir, bevor wir über alle diese Fragen unterrichtet sind, die Vernichtung sämmtlicher Keime fordern.

In dem Bestreben ein Verfahren zu finden, welches die hohen, aber durchaus berechtigten Anforderungen erfüllt, wurden geprüft:

Verschiedene Anilinfarben,
Resorcin,
Uransalze,
Formaldehyd,
Ferrisulfat,
Kaliumpermanganat,
Jodtrichlorid,
Jodbromid,
Brom,
Chlor.

Bevor ich die eigentlichen Untersuchungen begann, konnte ich durch kleinere Desinfectionsversuche schon feststellen, dass sich nach den beim Nachprüfen der erwähnten Methoden gesammelten Erfahrungen die 5 zuerst aufgeführten Körper für meine Zwecke nicht eigneten, in wie weit dies bei den Uebrigen der Fall ist, welche bei den Vorversuchen befriedigende Resultate lieferten, soll in Folgendem gezeigt werden. Vorher sei aber noch kurz die Versuchsanordnung skizzirt.

Für gewöhnlich wurde mit Marburger Leitungswasser gearbeitet, welches in 100 000 Teilen durchschnittlich

6,5 Teile kohlensauren Kalk,
0,3 Teile schwefelsauren Kalk,

3,5 Teile kohlensaure Magnesia,
2,5 Teile Kochsalz,
1,0 Teil Kieselsäure und Eisenoxyd enthält.

Der Keimgehalt dieses Wassers schwankt jedoch, wie ich durch fortgesetzte Untersuchungen im Wintersemester 1896/97 feststellte, zwischen 5 und 3000 pro ccm, und zwar tritt die Zunahme regelmässig einige Stunden nach jedem Regen ein. Um nun auch die Keimzahl möglichst gleichmässig zu haben, wurde hierauf Rücksicht genommen und dem Wasser Abwasser zugesetzt, so dass in 1 ccm gewöhnlich 15 000—20 000 Keime enthalten waren.

Von solchem Wasser wurde je 1 Liter in hohe, etwa 1½ Liter fassende Glasgefässe gefüllt, mit steriler Pipette 1/20 ccm zu einer Controlplatte entnommen[1]), dann das zu prüfende Mittel zugesetzt und nach sorgfältigem Rühren in bestimmten Abständen mit je 1 ccm eine Gelatineplatte gegossen. Ueber eine Stunde wurde jedoch kein Versuch ausgedehnt, da mir eine hierüber hinausgehende Einwirkungsdauer für die Praxis unzulässig erschien.

Kaliumpermanganat.

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, nahm die Keimzahl anfangs ganz bedeutend ab, blieb dann aber ziemlich konstant, so dass ich zu der Einsicht kam, dass mit Permanganat allein nichts anzufangen ist. In der Hoffnung hiermit aber doch zum Ziel zu kommen, wurde versucht, die Wirkung durch Zusatz von Säure zu erhöhen, gleichfalls aber ohne günstiges Resultat.

Zugesetzte Menge	Keimzahl in 1 ccm nach einer Einwirkungsdauer von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,01	1600	1110	957	740
0,02	1410	1030	810	720
0,03	1280	950	770	701

1) Der besseren Uebersicht wegen ist in den Tabellen die Keimzahl der Controlplatten auf ganze ccm umgerechnet.

Zugesetzte Menge	Keimzahl in 1 ccm nach einer Einwirkungsdauer von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,04	1010	960	470	460
0,05	780	607	587	372
0,06	638	440	290	163
0,07	690	293	216	162
0,08	640	168	151	72
0,09	560	138	114	83
0,1	520	93	84	41
0,11	560	79	73	49
0,12	530	79	60	58
0,13	510	55	50	43
0,14	406	50	47	53
0,15	490	46	34	52
0,16	388	56	49	45
0,17	290	50	47	41
0,18	297	43	42	40
0,19	280	45	44	40
0,20	270	44	44	51
0,25	223	57	45	36
0,3	143	44	36	31
0,35	156	40	27	29
0,4	74	32	32	26

Controlplatte: 18 420 Keime.

Bei dem folgenden Versuch mit Kaliumpermanganat und Phosphorsäure wurden zuerst je 10 ccm Phosphorsäure und dann verschiedene Mengen Permanganat zugesetzt.

Zugesetzte Menge	Keimzahl in 1 ccm nach einer Einwirkungsdauer von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,2	23	19	26	23
0,21	19	23	15	18
0,22	17	22	14	19
0,23	23	16	21	14
0,24	18	17	30	22
0,25	30	15	21	11
0,26	41	26	30	18
0,27	13	19	23	17

Zugesetzte Menge	Keimzahl in 1 ccm nach einer Einwirkungsdauer von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,28	23	16	26	15
0,29	27	11	5	12
0,3	27	15	12	9
0,31	17	26	25	12
0,32	21	13	14	15
0,33	9	21	14	13
0,34	13	15	10	7

Controlplatte: 19 000 Keime.

Nach diesen Versuchen ist es mir nicht erklärlich, wie es Bordas und Girard (73) gelungen sein kann, mit übermangansaurem Kalk keimfreies Wasser zu gewinnen, allerdings filtriren sie das behandelte Wasser durch eine aus Kohle und Manganoxyden bestehende Filtermasse. Wie es aber mit der Wirksamkeit der Filter auf die Dauer bestellt ist, haben wir oben gesehen.

Jodtrichlorid.

Das Jodtrichlorid ist nach den vorliegenden Arbeiten (74—76) ein ausserordentlich energisches Desinficiens, doch wurden hiermit dieselben Erfahrungen gemacht wie mit Permanganat. Die grosse Masse der Bakterien ist leicht zu entfernen, während die besonders widerstandsfähigen Arten selbst durch verhältnissmässig grosse Mengen des Reinigungsmittels nicht geschädigt werden, und dasselbe gilt vom Jodbromid.

Versuch mit Jodtrichlorid.

Zugesetzte Menge	Keimzahl in 1 ccm nach Einwirkungsdauer von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,01	22	15	8	4
0,02	14	14	10	3
0,03	17	11	7	5
0,04	12	13	4	2

Zugesetzte Menge	Keimzahl in 1 ccm nach Einwirkungsdauer von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,05	20	13	6	2
0,06	20	10	7	4
0,07	15	8	6	2
0,08	12	10	11	3
0,09	8	8	7	3
0,1	20	16	8	3
0,11	15	14	7	3
0,12	10	9	9	6
0,13	15	9	8	6
0,14	7	5	5	3
0,15	10	8	3	2

Controlplatte: 17 680 Keime.

Jodbromid.

Ueber die desinficirende Wirkung des Jodbromids sind noch keine Angaben veröffentlicht worden, bei der Wasserreinigung verhält es sich ebenso wie Jodtrichlorid.

Versuch mit Jodbromid.

Zugesetzte Menge	Keimzahl in 1 ccm nach Einwirkungsdauer von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,01	18	16	15	11
0,02	14	14	7	4
0,03	19	13	9	3
0,04	20	12	7	4
0,05	18	17	11	9
0,06	13	9	6	5
0,07	12	12	8	6
0,08	22	13	8	5
0,09	17	15	14	9
0,1	12	12	8	7

Controlplatte: 13 230 Keime.

Brom.

Das Brom, über dessen Anwendung als Wasserreinigungsmittel Kratschmer schon 1894 auf der neunundsechszigsten Versammlung deutscher Naturforscher in Wien berichtete, wurde in gesättigter wässriger Lösung angewendet, deren Gehalt bei jedem neuen Versuch bestimmt wurde. Hiermit gelang es zum ersten Mal, Wasser in kurzer Zeit keimfrei zu erhalten.

Versuch mit Brom.

Zugesetzte Menge	Keimzahl in 1 ccm nach Einwirkungsdauer von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,01	62	29	10	14
0,02	18	6	6	4
0,03	16	5	3	1
0,04	9	8	7	2
0,05	7	3	3	1
0,06	7	6	3	0
0,07	4	4	0	0
0,08	9	3	0	0
0,09	0	0	0	0
0,1	0	0	0	0

Controlplatte: 15 000 Keime.

Während die Versuche mit Brom angestellt wurden, veröffentlichte Schumburg (77) eine Reinigungsmethode, nach welcher 0,06 Brom genügen sollten, allerdings wie er sagt, nur zur Abtötung „fast" sämmtlicher Keime. Es stimmt dies ja mit meinen Resultaten überein, wenn aber alle Bakterien vernichtet werden sollen, sind unbedingt 0,09 Brom nötig.

Schumburg wendet das Brom in Form einer nach Art der Lugollösung bereiteten Brom-Bromkalilösung an, wodurch er allerdings im Stande ist, concentrirtere Lösungen herzustellen, aber er vermehrt dadurch unnötig den Gehalt an Salzen. Zur Beseitigung empfahl er zuerst Ammoniak, doch kann ich seine Behauptung durchaus nicht bestätigen, dass

der Geschmack unverändert bleibt, es macht sich im Gegenteil noch nach 24 Stunden der unangenehme Geschmack des unterbromigsauren Ammoniums bemerkbar. Er berichtigte sich denn auch bald und empfiehlt nun Tabletten aus schwefligsaurem Natron, kohlensaurem Natron und Mannit (78), wodurch wiederum der Salzgehalt wesentlich gesteigert wird.

Die Schumburg'sche Methode ist demnach nicht für den praktischen Gebrauch geeignet, überhaupt ist die Anwendung von Brom zur Wasserreinigung nicht empfehlenswert, da erst ein grösserer Zusatz (0,09) sicher sterilisirt, und der längere Genuss von Bromsalzen durchaus nicht unschädlich ist. Diese werden im Centralnervensystem aufgespeichert und kommen dann mit einem Mal zur Wirkung.

Chlor.

Die desinficirenden Eigenschaften des Chlors sind durch eine Reihe von Arbeiten (79—80) festgestellt, und der Gedanke ist keineswegs neu, durch Anwendung von Chlor Wasser zu reinigen, es wurde vielmehr schon öfter hierzu Chlorkalk und unterchlorigsaures Natron empfohlen.

Traube (81) teilte 1893 zuerst mit, dass 0,0001065 wirksamen Chlors genügt, um 100 ccm Wasser in zwei Stunden keimfrei zu machen, während nach den Untersuchungen von Sickenberger und Kaufmann (82) 2 Milligramm erforderlich sind, um einen Liter Wasser in einer halben Stunde zu desinficiren. Bassenge endlich (83) stellte fest, dass 1 Liter Wasser

durch 0,0326 Chlor in 60 Minuten,
„ 0,0652 „ „ 12 „ und
„ 0,0978 „ „ 10 „

sterilisirt wird. Worauf diese verschiedenen Resultate zurückzuführen sind, weiss ich nicht, die Methoden sind aber, so wertvoll das Traube'sche Prinzip auch ist, durchaus nicht für die Praxis geeignet.

Traube sowohl wie Bassenge (Sickenberger

und Kaufmann haben sich mit der Entfernung des Chlors garnicht beschäftigt) benutzen nämlich zur Beseitigung des zugesetzten Chlors schwefligsaure Salze, welche durch Oxydation zu schwefelsauren Salzen werden. Ziehen wir ferner in Betracht, dass sie mit dem Chlorkalk schon das darin enthaltene Calciumchlorid zusetzen, so ist zur Genüge erwiesen, dass bei dem Verfahren der Salzgehalt und besonders die Härte so gesteigert wird, dass es durchaus nicht mehr gleichgültig ist.

Mein Vorschlag geht nun dahin, das Chlor in Form von Chlorwasser anzuwenden. Dadurch wird von vornherein eine Zunahme des Salzgehaltes vermieden, während die volle Wirkung des zugesetzten Chlors sogleich eintreten kann, es genügen alsdann, wie wir sehen werden, 0,003 % Chlor bei einer Einwirkungsdauer von 5 Minuten.

Versuch mit Chlor und künstlich verunreinigtem Marburger Leitungswasser.

Zugesetzte Menge	Keimzahl in 1 ccm nach Einwirkungsdauer von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,01	12	10	5	1
0,02	3	1	0	0
0,03	0	0	0	0
0,04	0	0	0	0
0,05	0	0	0	0

Controlplatte: Ueber 20 000 Keime.

Durch Versuche mit dem künstlich verunreinigten Wasser, aus welchem von bekannteren Bakterienarten Streptococcen, Staphylococcen, Proteus, Heubacillus und Bact. Coli mehrfach herausgezüchtet wurden, welches also ein Gemisch der verschiedensten, zum Teil recht widerstandsfähigen Bakterien enthielt, wurden die obigen zahlenmässigen Beläge für die Abnahme der Keime gewonnen. Da aber eine ganze Anzahl

Bakterien und Amöben auf Gelatine nicht wachsen, wurden Versuche in der Art angestellt, dass nach beendigter Einwirkungsdauer 10 ccm steriler Bouillon mit je 1 ccm behandelten Wassers versetzt und bei 26° gehalten wurden; zugleich wurde hierbei die Reaktion, der Gehalt an oxydirbarer Substanz, sowie die Temperatur berücksichtigt.

Versuch I.

Reaktion: alkalisch. Kaliumpermanganat: 6,446.
Temperatur: 6°.

Zugesetzte Menge	Nach Einwirkung von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,01	+*)	+	+	+
0,02	+	+	+	0
0,03	0	0	0	0
0,04	0	0	0	0
0,05	0	0	0	0

Controlplatte: vollständig flüssig, Controlbouillon: nach 6 Stunden vollständig undurchsichtig.

Versuch II.

Dasselbe Wasser. Temperatur 20°.

Zugesetzte Menge	Nach Einwirkung von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,01	+	+	+	0
0,02	+	+	+	0
0,03	0	0	0	0
0,04	0	0	0	0
0,05	0	0	0	0

Controlen: wie bei 1.

*) + = nicht steril; 0 = steril.

Versuch III.

Reaktion: sauer. Kaliumpermanganat: 10,8388.
Temperatur: 6°.

Zugesetzte Menge	Nach Einwirkung von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,01	+	+	+	+
0,02	+	+	0	0
0,03	0	0	0	0
0,04	0	0	0	0
0,05	0	0	0	0

Controlplatte: 43 000 Keime, Controlbouillon: nach 6 Std. vollständig trübe.

Versuch IV.

Dasselbe Wasser. Temperatur: 20°.

Zugesetzte Menge	Nach Einwirkung von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,01	+	+	+	+
0,02	+	+	0	0
0,03	0	0	0	0
0,04	0	0	0	0
0,05	0	0	0	0

Controlen: wie oben.

Versuch V.

Reaktion: alkalisch. Kaliumpermanganat: 9,5336.
Temperatur: 6°.

Zugesetzte Menge	Nach Einwirkung von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,01	+	+	+	+
0,02	+	+	+	0
0,03	0	0	0	0
0,04	0	0	0	0
0,05	0	0	0	0

Versuch VI.

Dasselbe Wasser. Temperatur: 20°.

Zugesetzte Menge	Nach Einwirkung von			
	5 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
0,01	+	+	+	+
0,02	+	+	0	0
0,03	0	0	0	0
0,04	0	0	0	0
0,05	0	0	0	0

Controlplatte: 38200 Keime, Controlbouillon nach 6 Std. vollständig trübe.

Nunmehr war die Gewissheit erlangt, dass 0,003 % Chlor für gewöhnlich in der Praxis genügen, um selbst stark verunreinigtes Wasser zu reinigen, es blieb aber noch festzustellen, ob dies auch bei Gegenwart der verschiedenen pathogenen Bakterien der Fall sein würde.

Es wurden also je 10 ccm steriler Bouillon mit einer der unten aufgeführten Bakterienart geimpft, 24 Stunden bei ihrem Temperaturoptimum, meist bei 37° gehalten und je einem Liter sterilen Wassers zugesetzt. Nachdem 1 ccm des inficirten Wassers als Controle, um die Wachstumskräftigkeit festzustellen, in sterile Bouillon übertragen worden war, (Controlplatten wurden nicht gegossen, weil es bekannt ist, dass die Keimzahl in frischen Kulturen viele Milliarden beträgt (68), die Platten also doch nicht zu zählen gewesen wären) wurde das Wasser mit 0,003 % Chlor sorgfältig vermischt und nach 5 Minuten Einwirkung wieder je 1 ccm in Bouillon gebracht; von Cholera und den übrigen Vibrionen wurden ausserdem Proben in Peptonwasser gebracht.

Der Versuch wurde angestellt mit:

Vibrio Cholerae asiaticae,
„ Metschnikowi,
„ Deneke,
„ Dunbar,
„ Finkler prior,

Vibrio Wernicke II.,
„ Massauah.

Den Erregern
des Typhus abdominalis,
der Pneumonie,
„ Weil'schen Krankheit,
des Milzbrands,
der Pest,
„ Hühner Cholera,
„ Diphtherie,
des Eiters und zwar Streptococcen,
Staphylococc. pyog. albus,
„ „ aureus,
Bacillus pyocyaneus,
des Schweinerothlaufs,
„ Mäusetyphus,

ferner mit
Bacillus subtilis,
Bacterium Coli,
„ plymuthicum,
Sarcina alba.

Während die Controlen sämmtlich reichlich angingen, blieben alle Proben auch bei längerer Beobachtung (10 Tage) steril. Obwohl nicht anzunehmen war, dass die geringe Menge Chlor, welche bei den Proben mit übertragen worden war, das Wachstum hemmen würde, wurde der Versuch wiederholt und das Chlor durch Calciumbisulfit beseitigt, auch dieses Mal war das Resultat dasselbe.

Nach dem positiven Ausfall der Wasserversuche war dies auch zu erwarten, denn die in dem Wasser nachgewiesenen Eitererreger gehören zu den gegen Hitze widerstandsfähigsten Wuchsformen, es hätte höchstens die eine oder andere Bacterienvarietät eine specifische Resistenz gegen Chlor besitzen können, was also nicht der Fall ist.

Was die Einwirkung von 0,003 % Chlor auf Dauerzellen betrifft, so enthielt die zu obigen Versuchen verwendete

Milzbrandbouillon Sporen, welche allerdings an Seidenfäden angetrocknet in einer Minute durch strömenden Dampf abgetötet wurden.

Die Heubacillencultur war frei von Sporen, und in einem anderen Versuch mit sporenhaltigem Material waren 0,008 % Cl nötig, um die Flüssigkeit zu sterilisiren. Die Sporen der Bacterien aus der Gruppe der Heubacillen, welche am widerstandsfähigsten sind und im strömenden Dampf selbst nach mehreren Stunden oft nicht abgetötet sind, finden sich im Wasser aber sehr selten, ausserdem sind dieselben absolut unschädlich, und ich glaube deswegen die sonst stets ausreichende Chlormenge nicht erhöhen zu müssen.

Die weitere Frage war jedoch, wie sollte das Chlor am besten wieder entfernt werden.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es, in der Gallussäure einen hierzu vorzüglich geeigneten Stoff zu finden, durch welchen das Chlor sofort und dauernd zu beseitigen ist.

Das neue Verfahren zur Herstellung keimfreien Trinkwassers ist demnach folgendes:

Je 1 Liter Rohwasser wird mit 0,03 Chlor in wässriger Lösung versetzt und dieses nach fünf Minuten durch 0,03 Gallussäure beseitigt.

Man erhält so ein keimfreies Wasser, welches in Bezug auf Geschmack und Aussehen allen Anforderungen genügt. Wie steht es aber mit der etwaigen Schädlichkeit.

Dass ich selbst so behandeltes Wasser lange Zeit ohne Nachteil getrunken habe, ist kein Beweis für die Unschädlichkeit. Trank doch z. B. Emmerich 14 Tage lang täglich ½ bis 1 Liter mit Kloakeninhalt stark verunreinigten Wassers, welches nach zahlreichen Angaben der Litteratur (84) die Magendarmkatarrh erzeugenden Potenzen enthalten soll, und sah dabei eine anfangs bestehende akute Affektion sogar schnell heilen.

Um also alle Bedingungen zu erfüllen, musste noch gezeigt werden, was wird aus dem Chlor und aus der Gallussäure.

Nach Beobachtungen von Proust und Wackenroder (85) wird Gallussäure durch Chlor vollständig zerstört. Städeler (86) nennt die Gallussäure unter denjenigen Verbindungen, welche mit chlorsaurem Kali und Salzsäure das flüchtige Pentachloraceton liefern, während Schreder (87) nachwies, dass bei dieser Behandlung die leicht lösliche Isotrichlorglycerinsäure entsteht.

Es wurden also 100 Liter nach obiger Methode behandelten Wassers auf etwa ½ Liter eingedampft und mit Aether extrahirt. Nachdem dieser abdestillirt war, wurden aus dem Rückstand durch Umkrystallisiren durchsichtige feine Krystalle gewonnen, welche sich aber frei von Chlor erwiesen und alsbald als Oxalsäure erkannt wurden.

Durch andauerndes Extrahiren mit Aether wurde sämmtliche Oxalsäure entfernt, was recht langwierig war, da sie wenig in den Aether übergeht, und dann die Flüssigkeit nach einander mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol geschüttelt, ohne dass es gelang, noch irgend etwas herauszubekommen.

Weiter wurde nun versucht durch Oxydation oder Reduction irgend welche Zersetzungsproducte zu gewinnen, doch stets ohne Erfolg.

Zum zweiten Male wurden 100 Liter im Vakuum eingedampft und denselben Manipulationen unterworfen, wiederum wurde nur Oxalsäure gefunden.

Da dies mit den bisherigen Angaben nicht übereinstimmt, wurde versucht, die Schreder'sche Arbeit nachzumachen, was ohne Schwierigkeiten gelang und die Gewissheit brachte, dass die Versuche richtig durchgeführt waren. Durch Einleiten von Chlor in Chloroform, in welchem Gallussäure verteilt war, gelang es andererseits leicht chlorirte Gallussäure darzustellen.

Das Chlor zerlegt also die Gallussäure in so starken Verdünnungen in Kohlensäure und Oxalsäure, während es selbst in Salzsäure übergeht.

Durch den Gehalt dieser Säuren wird das Wasser aber durchaus nicht weniger geniessbar. Man könnte höchstens die Oxalsäure für schädlich erklären, doch ist die entstehende Menge äusserst gering.

Zur quantitativen Bestimmung wurden 10 Liter gereinigten Wassers, die also mit 0,3 Gallussäure versetzt waren, eingedampft, mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Essigsäure versetzt. Das Filtrat wurde heiss mit Calciumacetatlösung versetzt und 24 Stunden heiss stehen gelassen, der Niederschlag darauf gesammelt, geglüht und als CaO gewogen. Er betrug 0,22 CaO, was 0,353 Oxalsäure entspricht.

In einem Liter gereinigten Wassers ist demnach 0,0353 Oxalsäure enthalten. Dieselbe wird aber in der Praxis nur in den seltensten Fällen frei vorhanden sein, weiter wird ihre Menge naturgemäss kleiner, sobald ein Teil des Chlors anderweitig gebunden wird, die dann unveränderten Spuren Gallussäure fördern aber eher die Gesundheit, als dsss sie schaden.

Es wäre also nur noch der Kostenpunkt in Betracht zu ziehen. Beide Zusätze sind aber so billig und in so geringer Menge nötig, dass auch hierin kein Hindernis vorliegt.

Das neue Verfahren erfüllt demnach alle Anforderungen, welche wir an eine brauchbare Methode stellen können.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem verehrten Chef, Herrn Professor Wernicke für die vielfache Anregung und Unterstützung bei dieser Arbeit zu danken.

Litteratur.

1. Denaeyer: Internationaler Congress für Hygiene 1889.
2. Dr. Schuschny u. Dr. Fodor: Ueber die Wirkung des reinen und verunreinigten Trinkwassers. Arch. f. Hyg. III. 118.
3. Emmerich: Die Einwirkung verunreinigten Trinkwassers auf die Gesundheit. Zeitschr. f. Biol. XIV. 563.
4. Rubner u. Davids: Der Wasserkochapparat von Werner von Siemens: Berl. klin. Wochenschr. 1893 No. 36.
5. H. Schultz: Ueber den Wasserkochapparat des Geheimrat Dr. von Siemens: Zeitschr. f. Hyg. XV.
6. Laser: Der Wasserkochapparat von der Deutschen Continental-Gasgesellschaft in Dessau. Centralbl. f. Bact. XIV.
7. Plagge: Untersuchungen über Wasserfilter. Veröffentl. aus dem Gebiet des Militär-Sanitätswesens, herausg. von der Med. Abth. des Preuss. Kriegsminist. 1895 H. 9.
8. Voller: Untersuchungen an Wasserkochapparaten. Deutsche Bauzeitung 1892 No. 98.
9. Davids: Der combinirte Wasser-Destillir- und Sterilisirapparat. Hyg. Rundsch. IV. 241.
10. Plagge: Ueber Wasserfiltration. Tagebl. d. 59. Vers. deutsch. Naturforscher u. Aerzte zu Berlin 1886. 323.
11. Hesse: Ueber Wasserfiltration. Zeitschr. f. Hyg. I. 178.
12. Kübler: Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Filtres sans pression, Système Chamberland-Pasteur. Zeitschr. f. Hyg. VIII. 48.
13. E. v. Freudenreich: Ueber die Durchlässigkeit der Chamberland'schen Filter für Bacterien. Centralbl. f. Bact. XII. 240.
14. Nordtmeyer: Ueber Wasserfiltration durch Filter aus gebrannter Infusorienerde. Zeitschr. f. Hyg. X. 145.
15. R. Koch: Wasserfiltration und Cholera. Zeitschr. f. Hyg. XIV.
16. Wilm: Ueber Filtration von Seewasser durch Holzstämme. Hyg. Rundsch. 1895. 445.
17. Wilm: Ueber die Leistungsfähigkeit von Baumstämmen als Bacterienfilter. Hyg. Rundsch. 1895. 448.
18. H. Buchner: Ueber den Einfluss des Lichtes auf Bacterien. Centralbl. f. Bact. XI. 781 u. Arch. f. Hyg. XVII. 179.
19. Kruse: Kritische und experimentelle Beiträge zur hygienischen Beurteilung des Wassers. Zeitschr. f. Hyg. XVII. 1.
20. Kruse: Ueber die Bedeutung des Lichtes. Zeitschr. f. Hyg. XIX. 313.
21. Arloing: Influence du soleil sur la végétabilité des spores du Bacillus anthracis. Compt. rend. 1885.
22. Roux: De l'action de la lumière et de l'air sur les spores de la bactéricidie du charbon. Annal. de l'inst. Past. 1892.
23. Dieudonné: Beiträge zur Beurteilung der Einwirkung des Lichtes auf Bacterien. Arb. aus dem Kais. Ges. Amt 1894. 405.
24. Veröffentl. aus dem Kais. Ges. Amt 1892, 767 u. 1893. 487.
25. Frank: Bemerkungen über die Systeme, städtische Abwässer zu klären, und Vorschläge zu einem neuen Verfahren, Kanalwasser durch Torf zu filtriren. Hyg. Rundsch. 1896.

26. Kabrhel: Eine Vervollkommnung des Filtrationseffektes bei der Centralfiltration. Hyg. Rundsch. 1897.
27. Laser: Eine neue Konstruction von Grossfiltern. Centr. f. Bact. XXII.
28. Cohn u. Mendelsohn: Beiträge zur Biologie der Pflanzen III. 141.
29. D'Arsonval et Charrin: Électricité et microbes. Soc. de biolog. 1893.
30. Electrical-Sanitation, Hermite-System: Reklameschrift.
31. Klein: Ueber das System Hermite. Hyg. Rundsch. 1894. 337.
32. Journ. of the Soc. Chem. Industry. 9 Jahrg. 1093.
33. L'ingenieur conseil cit nach Electrotechn. Zeitsch. 1890 H. 20.
34. Oppermann: Ein neues electrolytisches Reinigungs- und Sterilisirungsverfahren von Trink- und Gebrauchswasser. Hyg. Rundsch. 1894. 865.
35. Chappuis: Bull. soc. chim. Bd. XXXV.
36. Fischer: Ueber die Einwirkung des Ozons auf Gährung und Fäulniss. Dissert. Bonn 1883.
37. Oerum: Desinfetionsforsög. med. Ozon Ugeskrift for Läger. 1887.
38. Wyssokowitsch: Die Wirkung des Ozons auf das Wachstum der Bakterien. Vortr. geh. auf dem Congr. in Petersburg 1889.
39. Sonntag: Ueber die Bedeutung des Ozons als Desinficiens. Zeitschr. f. Hyg. VIII. 95.
40. Vortrag geh. im electrotechnischen Verein zu Berlin.
41. Ohlmüller: Ueber die Einwirkung des Ozons auf Bacterien. Arb. aus dem Kais. Ges. Amt 1893. 229.
42. v. Ermengem: De la stérilisation des eaux par l'ozone. Annal. de l'inst. Past. 1895. 673
43. Frankland: Reinigung des Wassers durch Sedimentirung. Centralbl. f. Bact. XIII. 122.
44. Dublin Journ of med. science.
45. V. u. A. Babes: Ueber ein Verfahren, keimfreies Wasser zu gewinnen. Centralbl. f Bact. XII. 132.
46. Teich: Das Verfahren von Babes zur Gewinnung von keimfreiem Wasser. Arch. f. Hyg. XIX. 62.
47. Kirchner: Grundriss der Militär-Gesundheitspflege 1891. 152.
48. Liborius: Einige Untersuchungen über die desinficirende Wirkung des Kalkes. Zeitschr. f. Hyg. II. 15.
49. Kitasato: Ueber das Verhalten der Typhus- und Cholerabacillen zu säure- oder alkalihaltigen Nährböden. Zeitschr. f. Hyg. III. 404.
50. Heidenhain: Ueber Milchsterilisation durch Wasserstoffsuperoxyd. Centralbl. f. Bact. VIII. 488.
51. Gibier: Peroxide of Hydrogen and Ozon Med. Times. Vol. LVII. No. 17.
52. Pane: Sull' azione antisettica dell' acqua ossigenata e sull' influenza della temperatura sulla desinfezione. Ann. dell' Instituto d'igiene sperimentale di Roma. 1890. II. 47.
53. Traugott: Einige Ergänzungen zur Praxis der Desinfection. Zeitschr. f. Hyg. XIV. 427.
54. Bert & Regnard: Compt. rend. Bd. 94.
55. Schilow: Ueber den Einfluss des Wasserstoffsuperoxyds auf einige pathogene Mikroorganismen. Petersb. med. Wochenschr. 1894.
56. Van Hettinga Tromp: Waterstofsuperoxyde ter desinfectie van drinkwater. Dissert. Groningen 1887.
57. Altehoefer: Ueber die Desinfectionskraft von Wasserstoffsuperoxyd auf Wasser. Centralbl. f. Bact. VIII. 129.

58. Kröhnke: Vorschläge zur Verbesserung und Sterilisation des Flusswassers auf chemischem Wege. Journ. f. Gasbeleucht. 1893. 513.
59. Miquel: Antiseptiques et bactéries. La semaine médicale. 1883. 222.
60. Buchholtz: Ueber das Verhalten von Bacterien zu einigen Antisepticis. Dissert. Dorpat. 1876.
61. Gerlóczi: Versuche über die practische Desinfection von Abfallstoffen. Deutsche Viertelj. f. öffentliche Gesundheitspfl. XXI. 433.
62. Koch: Ueber Desinfection. Arb. aus dem Ges. Amt I.
63. Behring: Ueber Desinfection, Desinfectionsmittel und Desinfectionsmethoden. Zeitschr. f Hyg. IX. 407.
64. Green: Ueber den Werth der Kupfersalze als Desinfectionsmittel. Zeitschr. f. Hyg. XIII. 495.
65. Martin: Concours de la ville de Paris pour l'épuration ou la stérilisation des eaux de rivière destinées à la boisson. Rev. d'hygiène 1896. 283.
66. Wolffhügel u. Riedel: Die Vermehrung der Bacterien im Wasser. Arb. aus dem Kaiserl. Ges. Amt I. 455.
67 Bolton: Ueber das Verhalten verschiedener Bacterienarten im Wasser. Zeitschr. f. Hyg. I. 76.
68. Wernicke Ueber die Persistenz der Choleravibrionen im Wasser. Hyg. Rundsch. 1895. 736.
69. Frankland: On the multiplication of microorganisms. Proc. of the Royal Soc. 1886. 526.
70. Kraus: Ueber das Verhalten pathogener Bacterien im Trinkwasser. Arch. f. Hyg. VI. 234.
71. Karlinsky: Ueber das Verhalten einiger pathogener Bacterien im Trinkwasser. Arch, f. Hyg. 9. 113.
72. Bobrow: Ueber das Verhalten einiger pathogener Mikroorganismen im Wasser. Dissert, Dorpat 1893.
73. Bordas u. Girard: Épuration chimique des eaux par le permanganate des chaux Compt. rend. 1895 u. Rev. d'hygiène 17, 328.
74. Riedel: Versuche über die desinficirenden und antiseptischen Eigenschaften des Jodtrichlorids. Arb. aus dem Ges. Amt II. 466.
75 Behring: conf. 63. Seite 395.
76. Traugott: Einige Ergänzungen zur Praxis der Desinfection Zeitschr. f. Hyg. XIV. 427.
77. Schumburg: Ein neues Verfahren zur Herstellung keimfreien Trinkwassers. Deutsche med. Wochenschr. 1897 No. 10.
78. Schumburg: Zusatzbemerkungen zu meinem Verfahren zur Herstellung keimfreien Trinkwassers. D. med. Wochenschr. 1897 No. 25.
79. Geppert: Berl. Klin. Wochenschr. 1890. 11.
80. Nissen: Ueber die desinficirenden Eigenschaften des Chlorkalk. Zeitschr. f. Hyg. VIII. 62.
81. Traube: Einfaches Verfahren Wasser in grossen Mengen keimfrei zu machen. Zeitschr. f. Hyg. XVI. 149.
82. Sickenberger u. Kaufmann: La stérilisation de l'eau par l'hyperchlorite de sodium. Le Progrès 1894.
83. Bassenge: Zur Herstellung keimfreien Trinkwassers durch Chlorkalk. Zeitschr. f. Hyg. 20. 227.
84. Uffelmann: Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. XXII.
85. Gmelin's Handbuch III. 314.
86. Liebig's Annalen 111. 293.
87. dito 177.